



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 641 033 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 94250194.1

Int. Cl. 8: H01M 4/88, C25B 11/03

Anmeldetag: 28.07.94

Priorität: 31.08.93 DE 4329226
30.05.94 DE 4419383

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
Mannesmannufer 2
D-40213 Düsseldorf (DE)

Erfinder: Braden, Christoph, Dr. Dipl.-Phys.
Zülpicher Strasse 265
D-50937 Köln (DE)
Erfinder: Gojowczyk, Martina
Frohnstrasse 43
D-40789 Monheim (DE)
Erfinder: Pettinger, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.
Daxenäckerweg 24
D-85748 Garching (DE)

Vertreter: Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
D-14199 Berlin (DE)

Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen.

Bei den Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden wird eine hydrophobe gasdurchlässige Membran mit einem Katalysator in feiverteilter Form beschichtet. Zu diesem Zweck wird entweder eine Strukturierungsmaske mit Aussparungen auf die Membran aufgebracht und der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion

und einem Polyethergel zu einer Paste dispergiert, die mit Hilfe einer Dosiervorrichtung in die Aussparungen der Strukturierungsmaske aufgetragen wird, oder die Paste wird nach einem Schablonendruckverfahren oder nach einem Filmziehverfahren auf die Membran aufgetragen. Zum ersten erfindungsgemäßen Verfahren siehe.

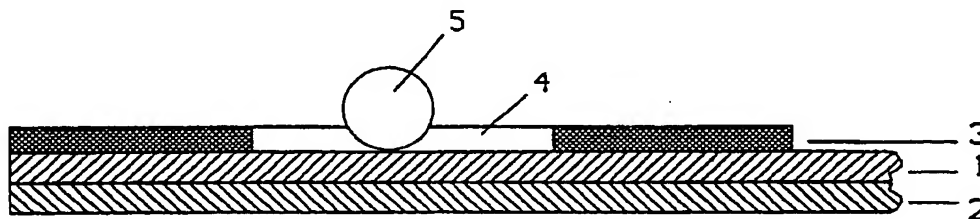


Fig.1

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 641 033 A1

Die Erfindung betrifft ein verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen, bei dem eine hydrophobe, gasdurchlässige Membran mit einem Katalysator in feinverteilter Form beschichtet wird.

Die Membran bildet dabei eine Diffusionsbarriere, die in feinverteilter Form einen elektrisch leitenden Katalysator enthält. Bei elektrochemischen Gassensoren für den Umwelt- und Arbeitsschutz werden katalysatorbeschichtete Gasdiffusionsmembranen zur quantitativen elektrochemischen Umsetzung und damit zur Messung von Gasspuren im ppm- und ppb-Bereich in großen Stückzahlen eingesetzt. Die Sensorspezifikationen (Empfindlichkeit, Temperaturabhängigkeit, Alterungsbeständigkeit etc.) und vor allem die Exemplarstreuung werden maßgebend durch die Homogenität, die Haftfähigkeit und die Reinheit der aufgetragenen Katalysatorbeschichtung bestimmt.

Eine große effektive Katalysatorfläche ist im Hinblick auf eine große Stromausbeute der Gasdiffusionselektrode ebenfalls von großer Bedeutung. Die verwendeten Membranen (typischerweise PTFE-Membranen) müssen eine Gasdiffusion von außen zur katalysatorbeschichteten Innenseite zulassen, d.h. gasdurchlässig sein. Außerdem muß die Membran hydrophob sein, um eine Überflutung durch den Elektrolyt der Zelle zu verhindern. Die Hydrophobie der Katalysatorschicht läßt sich durch den Zusatz von Teflon oder anderen hydrophoben Materialien bei der Beschichtung mit dem Katalysatormaterial erreichen.

Eine ausreichend große effektive Oberfläche zur Erzielung einer guten Stromausbeute in der elektrochemischen Meßzelle wird dadurch erreicht, daß der Katalysator in feinverteilter Form als Pulver oder im Falle von Platin als Platin-Mohr auf die Membran aufgebracht wird. Feines Metallpulver oder Platin-Mohr ist aufgrund der Kapillarwirkung stark hydrophil und bildet zusammen mit einer Dispersion eines hydrophoben Materials, z.B. einer Teflon-Dispersion eine thixotrope Mischung mit instabilen Viskositäten, die obendrein zur Koagulation neigt. Solche Mischungen werden nach dem Stand der Technik auf die Membran aufgebracht und durch Trocknen, thermisches Tempern und mechanisches Pressen stabilisiert (siehe z.B. DE 1 268 118 und L.W. Niederach, H.R. Alford, J. elektrochem. Soc. (1965), S. 117). Bei diesen verfahren läßt aber die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke und die Homogenität der Beschichtung, für die ein reproduzierbares elektrochemisches Verhalten der fertigen Gasdiffusionselektrode Voraussetzung sind, zu wünschen übrig. Ferner ist eine gezielte strukturierte Beschichtung von Membranfeldern nur mit erheblichen Schwierigkeiten zu realisieren und führt zu einer zusätzlichen Verschlechterung der Reproduzierbarkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen zu entwickeln, welche eine hohe Reproduzierbarkeit der Einzelelektroden und eine sehr gute Homogenität der Katalysatorbeschichtung gewährleisten. Außerdem sollen die Verfahren leicht zu automatisieren und auch zur Herstellung komplizierter strukturierter Elektrodengeometrien oder Miniaturelektroden geeignet sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch verschiedene Verfahren gelöst. In einem ersten Verfahren wird eine Strukturierungsmaske mit Aussparungen auf die hydrophobe, gasdurchlässige Membran aufgebracht und der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste dispergiert, die mit Hilfe einer Dosiervorrichtung in die Aussparungen der Strukturierungsmaske aufgetragen wird. Vorteilhafterweise wird danach die auf die Membran aufgebrachte, die Katalysatorpaste enthaltende Strukturierungsmaske mit einer Folie abgedeckt und der gesamte Schichtverbund mit einem Druck von 1 bar bis 20 bar gepreßt. Anschließend wird das Polyethergel vorzugsweise durch Spülen und Trocknen vollständig aus der Katalysatorschicht entfernt. Gemäß einer Abwandlung der Erfindung können ferner durch die Strukturierungsmaske den Aussparungen zugeordnete Membranfelder abgegrenzt werden. Eine weitere erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art auch wiederum der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste dispergiert wird, daß die Strukturierungsmaske mit Aussparungen in Form einer Druckschablone auf die Membran aufgelegt wird, und die Paste unter Anwendung eines Schablonendruckverfahrens entsprechend dem Lochmuster der Aussparungen der Druckschablone auf die Membran aufgebracht wird.

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensweise besteht darin, daß bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art der Katalysator auch wiederum in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste dispergiert wird, und daß unstrukturierte Schichten im Filmziehverfahren auf die Membran aufgebracht werden. Im Falle der Anwendung des Schablonendruckverfahrens weist die Schablone in vorteilhafter Ausgestaltung eine Dicke von 50 bis 700 µm auf. Wahlweise können für alle Verfahren als Katalysatormaterial entweder Goldpulver, Silberpulver, Platin-Mohr oder Ruthenium-Mohr verwendet werden. Mit der Erfindung bzw. den Erfindungen werden folgende vorteile erzielt:

- Hohe Reproduzierbarkeit und geringe Exemplarstreuung bei der Massenfertigung von Gasdiffusionselektroden.

- Sehr gute Homogenität, d.h. gleichmäßige Schichtdicke und Flächendicke beim Auftrag der Katalysatorschicht.
 - Für den Fall der Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 5 entsteht bei Berücksichtigung des kostspieligen Katalysatormaterials kein Verlust, da die Beschichtung nur an den gewünschten Stellen in den Aussparungen der Strukturierungsmaske bzw. der Druckschablone erfolgt.
 - Durch den Zusatz des Polyethergels werden die Fließeigenschaften der thixotropen Katalysator-Teflondispersion stabilisiert, so daß eine hochpräzise Dosierung möglich wird und beim Pressen gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 oder gemäß den Druckverfahren oder Filmziehverfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, ein gleichmäßiges Verlaufen und damit eine homogene Verteilung der Katalysatormasse erfolgt.
 - Die Verfahren lassen sich auch mit wenig Aufwand automatisieren, so daß eine kostengünstige Fertigung bei hoher Reproduzierbarkeit möglich ist.
 - Im Falle der Herstellung unstrukturierter Schichten im Filmziehverfahren können die Schichten extrem dünn ausgelegt werden, um auf diese Weise Gasdiffusionselektroden in miniaturisierter Form herstellen zu können.
- Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 einen aus Strukturierungsmaske, Membran und Unterlage bestehenden Schichtverbund,
- Fig. 2 einen ähnlich wie in Fig. 1 aufgebauten Schichtverbund, bei dem einzelne Membranen durch die Strukturierungsmaske abgegrenzt sind,
- Fig. 3a -3c Draufsichten von verschiedenen Strukturierungsmasken zur Massenfertigung von Gasdiffusionselektroden.
- Fig. 4 Herstellung nach Schablonendruckverfahren und
- Fig. 5 Herstellung nach Filmziehverfahren.

In den Figuren 1 bis 3c wird eine Ausgestaltung der Erfindung gemäß den Verfahren 1 bis 4 bzw. 1 bis 4 in Verbindung mit 8 bis 10 dargestellt. Die erfindungsgemäße Anwendung des Schablonendruckverfahrens gemäß Anspruch 5 ist in Figur 4 dargestellt. Hinsichtlich eines Verfahrens gemäß Anspruch 6 wird ein Filmziehverfahren angewendet, wie es in Figur 5 dargestellt ist.

Zu Figur 1.

Die zu beschichtende Gasdiffusionsmembran, z.B. eine poröse PTFE-Membran 1 wird auf einer ebenen Unterlage, z.B. einer Gasplatte 2, aufgespannt und mit einer Strukturierungsmaske 3 aus PVC, Edelstahl, PTFE abgedeckt. Die Strukturierungsmaske 3 ist mit Aussparungen 4 versehen, deren Form und Größe mit den gewünschten Elektrodenflächen übereinstimmen. Durch die Dicke der Strukturierungsmaske 3, die üblicherweise in einem Bereich von 0,05 bis 0,7 mm liegt, wird die Dicke der Katalysatorschicht festgelegt. Das Katalysatormaterial (Zusammensetzung nachfolgend beschrieben) wird in Form einer Paste mit Hilfe einer handelsüblichen Mikrodosiervorrichtung in die Aussparungen 4 gebracht. In den Figuren 1 und 2 ist jeweils ein Tropfen 5 der in die Aussparungen 4 eindosierten Katalysatorpaste angedeutet.

Die Katalysatorpaste wird in der Weise hergestellt, daß das pulverförmige Katalysatormaterial, z.B. Platin-Mohr, mit einer handelsüblichen Teflondispersion, z.B. Hostafion TF 5032 der Firma Hoechst AG, zusammen mit einem Polyethergel vermischt und dispergiert wird. Polyether sind gut lösliche Polymere, die nicht thixotrope Gele bilden. Sie sind außerordentlich stabil gegen Säuren und Laugen. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, weil die Hydrophilie des Moleküls durch Aufspaltung der Wasserstoffbrückenbindungen verringert wird. Die Molmasse muß über 2.000 g/mol liegen. Ein geeigneter Polyether ist z.B. Poly-(ethylenglykol)methylether (Handelsprodukt der Fa. Aldrich). Ein Ansatz für die Katalysatorpaste wird z.B. in der Weise hergestellt, daß zu einer aus 0,1 g Polyether, 0,4 ml Hostafionlösung und 2,0 ml Wasser bestehenden Lösung 1,2 g Platin-Mohr zugegeben werden und die Mischung anschließend gut homogenisiert wird.

Durch den Zusatz des Polyethergels werden die Fließeigenschaften der thixotropen Katalysatorpaste im Hinblick auf eine unerwünschte Entmischung und Koagulation stabilisiert. Diese Katalysatorpaste wird dann - wie schon erwähnt - in ein oder mehreren Schritten exakt dosiert in die Aussparungen 4 der Strukturierungsmaske 3 gebracht. Das Aufbringen der Katalysatorpaste kann entweder gemäß Fig. 1 in der Weise erfolgen, daß das Katalysatormaterial auf die unter den Aussparungen 4 liegenden Membranfelder einer gemeinsamen, zusammenhängenden Membran 1 aufgetragen wird oder daß gemäß Fig. 2 einzelne, getrennte, durch die Strukturierungsmaske 3 fixierte Membranen 1 in einem gemeinsamen Arbeitsgang beschichtet werden. Die vorgefertigten Einzelmembranen 1 werden dazu in die Aussparungen 4 eingelegt und dort während der Beschichtung durch die Strukturierungsmaske 3 fixiert.

Die Fig. 3a bis 3c zeigen verschiedene Strukturierungsmasken in Draufsicht. Gemäß Fig. 3a beste-

hen die Aussparungen 4 aus Kreisflächen und gemäß Fig. 3b und 3c aus sektorförmigen Flächen. Die sektorförmigen Flächen werden durch Unterteilung mittels der Stöge 6 und 7 gebildet. Solche Maskenformen können für die Herstellung von Multielektrodensensoren verwendet werden.

Nach der Beschichtung der Membranfelder mit der Katalysatorpaste wird die Strukturierungsmaske (Fig. 1 und Fig. 2) mit einer Trennfolie (nicht gezeigt), z.B. einer 50 µm dicken Polyethylenfolie, abgedeckt und der gesamte Schichtverbund mit einem Druck im Bereich von 1 bar bis 20 bar vorgepreßt. Dabei verläuft die Katalysatorpaste in den Aussparungen 4 und füllt sie gleichmäßig aus, so daß eine homogene Flächenverteilung auf den Membranfeldern erzielt wird. Anschließend kann die Strukturierungsmaske 3 entfernt werden. Die Katalysatorschicht wird dann bei Raumtemperatur einige Stunden getrocknet.

Nach dem Trocknen erfolgt zweckmäßig eine erneute Pressung des Schichtverbundes bei Drücken von 5 bar bis 50 bar. Das in der Katalysatorschicht noch vorhandene Polyethergel wird durch mehrmaliges Spülen in destilliertem Wasser oder einem anderen Lösungsmittel und anschließendes Trocknen vollständig aus der Katalysatorschicht entfernt. Abschließend wird der Schichtverbund entsprechend den Herstellerangaben für die Teflondispersion z.B. 90 Minuten lang bei Temperaturen von 275 Grad Celsius getempert und von der Unterlage 2 abgezogen. Die fertig beschichtete Membran kann dann ebenfalls durch ein letztes Pressen mit Drücken von 10 bar bis 50 bar noch weiter stabilisiert werden.

Zwei weitere erfindungsgemäße Verfahren sind in den Figuren 4 und 5 gegeben. So zeigt Figur 4 das Schablonendruckverfahren, und Figur 5 das Filmziehverfahren, zur Herstellung unstrukturierter zusammenhängender Schichten.

Nach den weiteren erfindungsgemäßen Verfahren wird nach Herstellung der entsprechenden Paste und nach Auflegung der Strukturierungsmaske mit den Aussparungen 4 bzw. mit dem Lochmuster der Aussparungen auf die Membran, die Paste 5 beispielsweise mit einem Rakel oder einer Metallkante 6 durch die Druckschablone 3 auf Membran 1 gestrichen. Das Ganze liegt auf einer ebenen Unterlage 2. Die Dicke der Schablone liegt dabei je nach Anwendungsfall zwischen 50 und 700 µm. Auch dieses Verfahren kann automatisiert werden. Bei der erfindungsgemäßen Anwendung des Filmziehverfahrens für unstrukturierte Schichten, d. h. bei denen keine Maske verwendet wird, sondern bei dem die Paste 5 gleichmäßig auf die Membran 1 aufgebracht wird, lassen sich beispielsweise auch sehr dünne Schichten bzw. Gasdiffusionselektroden erzeugen. Das Ganze liegt wiederum auf einer ebenen Unterlage 2. Die Paste 5 wird mittels eines

Filmziehrahmens 7 aufgebracht. Dieses Filmziehverfahren kann im weiteren durch herkömmliche Filmziehgeräte realisiert werden, die aus der Dünnschichtchromatographie bekannt sind. Die Elektroden können bei den so hergestellten unstrukturierten Schichten anschließend aus der beschichteten Membran vereinzelt werden. Dabei kann beispielsweise die Geometrie für die auszubringenden Gasdiffusionselektroden so gewählt werden, daß möglichst wenig Abfall entsteht, und somit möglichst wenig des teuren Pastenmaterials verschwendet wird. Es hat sich gezeigt, daß Gasdiffusionselektroden, die nach dem Schablonendruckverfahren oder nach dem Filmziehverfahren hergestellt sind den Anforderungen ebenso genügen, wie die nach Anspruch 1 hergestellten Elektroden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen, bei dem eine hydrophobe gasdurchlässige Membran mit einem Katalysator in feinverteilte Form beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Strukturierungsmaske (3) mit Aussparungen (4) auf die Membran (1) aufgebracht wird und der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste dispergiert wird, die mit Hilfe einer Dosiervorrichtung in die Aussparungen (4) der Strukturierungsmaske (3) aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Membran (1) aufgebrachte, die Katalysatorpaste enthaltene Strukturierungsmaske (3) mit einer Folie abgedeckt wird und der gesamte Schichtverbund (1, 2, 3) mit einem Druck von 1 bar bis 20 bar gepreßt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethergel durch Spülen und anschließendes Trocknen vollständig aus der Katalysatorschicht entfernt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Strukturierungsmaske (3) in den Aussparungen (4) einzelne Membranen (1) fixiert und mit der Paste beschichtet werden.
5. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen, bei dem eine hydrophobe gasdurchlässige Membran (1) mit einem Katalysa-

- tor in feinverteilter Form beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste (5) dispergiert wird, daß eine Strukturierungsmaske (3) mit Aussparungen in Form einer Druckschablone auf die Membran aufgelegt wird, und daß die Paste unter Anwendung eines Schablonendruckverfahrens entsprechend dem Lochmuster (4) der Aussparungen der Druckschablone auf die Membran aufgebracht wird.
- 5 10
6. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden für elektrochemische Zellen, bei dem eine hydrophobe, gasdurchlässige Membran mit einem Katalysator in feinverteilter Form beschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Pulverform mit einer Teflondispersion und einem Polyethergel zu einer Paste (5) dispergiert wird, und daß unstrukturierte Schichten im Filmziehverfahren auf die Membran aufgebracht werden.
- 15 20 25
7. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß aus den unstrukturierten beschichteten Membranen Elektroden vereinzelt werden.
- 30 35
8. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 5 oder einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Druckschablone eine Dicke zwischen 0,05 und 0,7 mm aufweist.
- 40 45
9. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Goldpulver verwendet wird.
- 50 55
10. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Platin-Mohr verwendet wird.
- 60
11. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Ruthenium-Mohr verwendet wird.
- 65
12. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gasdiffusionselektroden nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Silberpulver verwendet wird.

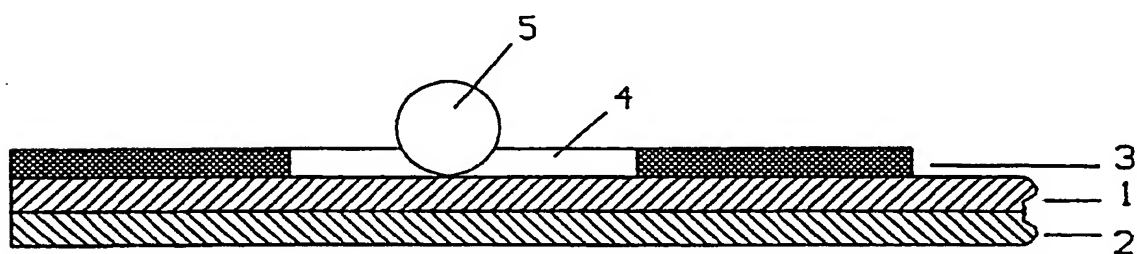


Fig.1

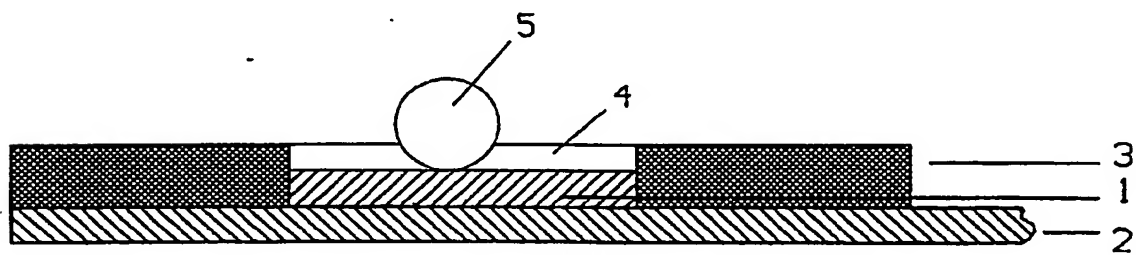


Fig.2

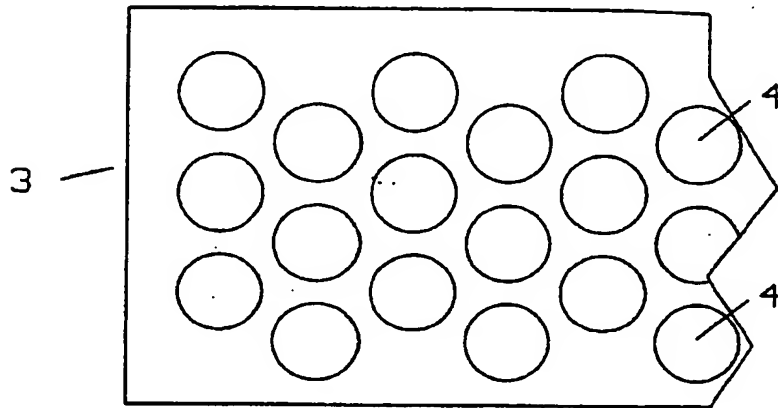


Fig. 3a

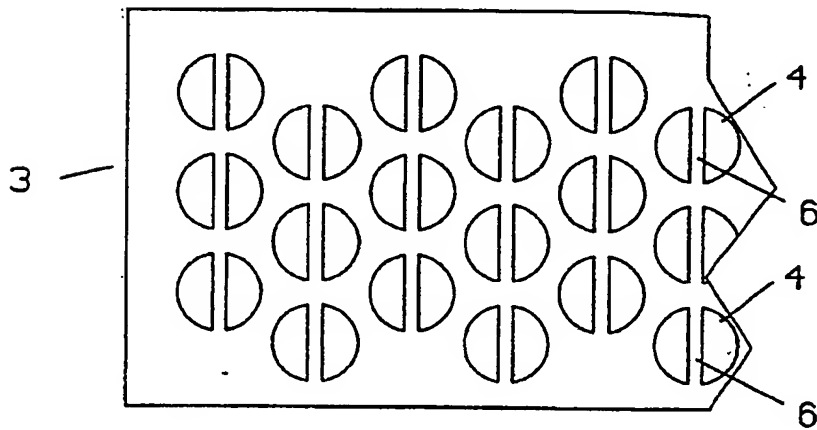


Fig. 3b

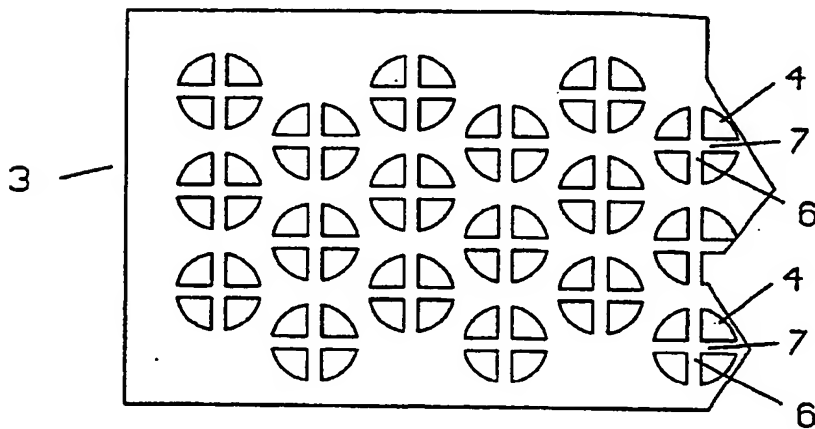


Fig. 3c

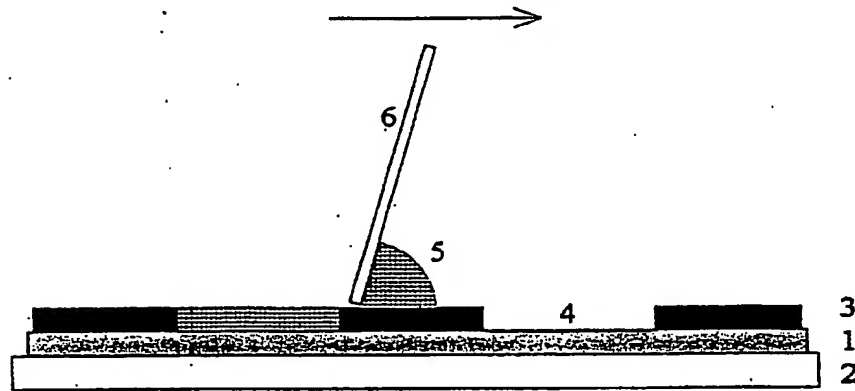


Fig. 4

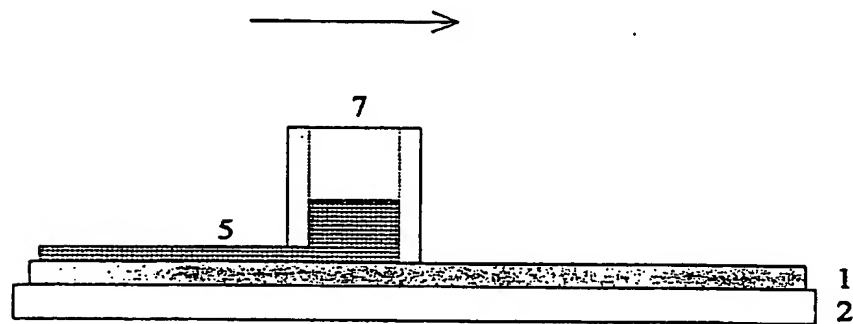


Fig. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 25 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 307 (E-1379) 11. Juni 1993 & JP-A-05 029 005 (HONDA MOTOR CO LTD) 5. Februar 1993 * Zusammenfassung *	1, 5, 10, 11	H01M4/88 C25B11/03
A	DATABASE WPI Week 8918, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-132633 & JP-A-1 075 532 (NIPPON TELEG & TELEPH) 22. März 1989 * Zusammenfassung *	1	
A	US-A-4 185 131 (GOLLER ET AL.) 22. Januar 1980 * Ansprüche *	1, 5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 248 (C-0843) 25. Juni 1991 & JP-A-03 079 783 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 4. April 1991 * Zusammenfassung *	1, 5	
A	EP-A-0 120 212 (BBC AG) 3. Oktober 1984 * Ansprüche *	1, 5, 6	
A	US-A-4 229 490 (FRANK ET AL.) 21. Oktober 1980 * Ansprüche *	1, 5, 6	
A	EP-A-0 344 089 (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION) 29. November 1989		
A	US-A-5 190 813 (OHASHI ET AL.) 2. März 1993		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Dezember 1994	Prüfer WITTBAD, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 129 (12.02.94)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

inis Page Blank (uspto)